



PCT/EP98/03204  
09/424760

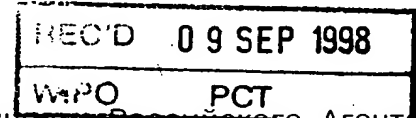


РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)  
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

рег. No 20/14-308

14 июля 1998 года

**СПРАВКА**



Федеральный институт промышленной собственности Российского Агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 97109619, поданной в мае месяце 30 дня 1997 года.

**Название изобретения:** Способ получения пористого углеродного изделия и пористое углеродное изделие, полученное этим способом.

**Заявитель (и):** Акционерное общество закрытого типа "Карбид" (АОЗТ "Карбид").

**Действительные авторы:** АВАРБЭ Роберт Густавович,  
ГОРДЕЕВ Сергей Константинович,  
ГРЕЧИНСКАЯ Алла Владиленовна,  
КРАВЧИК Александр Ефимович,  
КУКУШКИНА Юлия Александровна,  
МАЗАЕВА Татьяна Васильевна,  
СОКОЛОВ Василий Васильевич.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Уполномоченный заверить копию  
заявки на изобретение

  
Г.Ф. Востриков  
Заведующий отделом

# Способ получения пористого углеродного изделия и изделие, полученное этим способом

Изобретение относится к области получения пористых углеродных материалов, содержащих два вида пор - поры с размером менее 10 нм - обеспечивающие адсорбирующую способность и поры с размером более 100 нм - обеспечивающие транспорт целевого компонента к порам, активно участвующим в процессе адсорбции, и может найти применение в различных областях техники, связанных с адсорбционными процессами, таких как электротехника, медицина и др.

В практической деятельности, особенно за рубежом, в настоящее время распространены следующие термины:

- для пористости с размером пор более 100 нм - «транспортная пористость или макро пористость»;
- для пористости с размером пор менее 10 нм - «нанопористость».

Указанные термины использованы для раскрытия сущности настоящего изобретения.

При разработке адсорбционных материалов параметрами, подлежащими оптимизации, являются:

- 1) технологичность изготовления из них рабочих элементов устройств;
- 2) создание большого количества пор, отличающихся размером, обеспечивающих эффективный процесс адсорбции;
- 3) механическая прочность;
- 4) повышенная теплопроводность, позволяющая использовать эти материалы в криоадсорбционных откачных элементах.

Одним из перспективных направлений в этой области является создание технологии изготовления адсорбционных материалов, предусматривающей формирование объема нанопор и транспортной пористости по различным независимым механизмам, что позволяет направленно регулировать параметры их пористой структуры.

Известен способ получения пористого углеродного изделия [1]. Способ заключается в формовании или экструдировании пасты, состоящей из порошка карбида кремния и промышленных синтетических смол в качестве связующего для получения требуемого изделия. При этом формируется транспортная пористость материала с размером пор более 100 нм. Затем проводят карбонизацию в инертной атмосфере для обеспечения механической прочности изделия и повышения однородности его строения. Далее изделие под-

вергается термохимической обработке хлором при  $T=900-1000^{\circ}\text{C}$  для превращения карбидного материала в углеродный. При этом в объеме изделия формируется нанопористая структура в размер пор менее 10 нм.

Использование полимерной смолы в качестве связующего не позволяет достигнуть высокой механической прочности из-за низкой механической прочности карбонизованной смолы. Процесс де-струкции смолы сопровождается образованием углерода, который также участвует в процессе формирования нанопористости, однако практически размер такой пористости не регулируется. В итоге не удастся получить материалы с заданными адсорбционными свойствами.

Изделие, полученное известным способом, представляет собой углеродный материал, скрепленный продуктами карбонизации смолы с объемом пористости 65-75% об. При этом часть пор - 30 -32 % об. является транспортной и имеет размеры пор более 100 нм, а остальные поры - менее 10 нм.

Применение изделий, полученных известным способом, ограничено из-за невозможности получения регулируемых по размеру нанопор, регулируемого объемного содержания как транспортной, так и нанопористости.

Задачей настоящего изобретения является преодоление указанных недостатков, а именно создание технологии, позволяющей получить углеродные пористые изделия с заданными размерами нанопор, объемом пор, их распределением в объеме изделия. Заявляемая технология позволяет получить изделия заданной формы (в том числе, достаточно сложной) и размеров, требующие минимальной механической обработки.

Заявляемое решение включает два объекта, связанные единым изобретательским замыслом - способ и изделие, получаемой этим способом.

Способ, согласно изобретению, включает следующие стадии:

- 1) формование заготовки с транспортной пористостью из частиц карбида или карбидов элементов из ряда, включающего элементы III, IV, V и VI групп Периодической системы Д.И.Менделеева; в виде жесткого углеродсодержащего каркаса, содержащего в своей структуре частицы карбида или карбидов, выбранных из указанного ряда и расположенных в предварительно установленном порядке, обеспечивающем получение на следующих стадиях заданной нанопористости по размерам, объему и распределению пор в объеме изделия;
- 2) образование нанопористости в объеме полученной на 1-й стадии заготовки путем термохимической обработки ее в

среде газообразного хлора при повышенных температурах в интервале 500 - 1100 °С.

Современные представления о структуре углеродных материалов, указывают на то, что нанопоры, образующиеся в процессе термохимической обработки сформированы плоскостями углерода, имеют форму щелей, ширина которых зависит от типа карбида, использованного для формования заготовки с транспортной пористостью.

Эти теоретические представления хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволившими авторам выявить следующую зависимость:

$$X = Z * \frac{1 - R}{R} \quad (1);$$

где  $X$  - заданный размер нанопор, нм

$Z$  - экспериментальный коэффициент, установленный для ряда карбидов элементов из ряда, образованного III, IV, V и VI группами Периодической системы, равный 0,65-0,75 нм

$$R = \frac{\nu M_c \rho_K}{M_K \rho_c}$$

при  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_K$  - молекулярная масса карбида, г/моль

$\rho_K$  - плотность карбида, г/см<sup>3</sup>

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\nu$  - число атомов углерода в молекуле карбида.

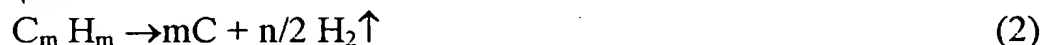
Серия предварительных опытов позволила в практической деятельности, задаваясь заранее требуемой величиной размера нанопор, выбрать для достижения указанной цели необходимый карбид.

Выбрав соответствующий вид карбида далее его частицы (порошок) формуют в виде промежуточного изделия с пористостью в интервале 30 - 70% об. любым известным методом, например, прессованием с временным связующим или без него, шликерным литьем или шликерным наливом. Заключительной стадией формования, в ходе которого получают заготовку с механической прочностью при сжатии не менее 10 МПа и требуемой транспортной пористостью является обработка промежуточного изделия в среде

газообразного углеводорода или смеси углеводородов при температуре, превышающей температуру их разложения.

Возможно использование природного газа и/или, по крайней мере, одного углеводорода из группы, включающей ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные.

В указанных условиях происходит разложение углеводорода по реакции:



и осаждение образовавшегося пироуглерода на поверхности и в объеме в порах промежуточного изделия.

Указанный интервал начальной пористости связан с тем, что при пористости менее 30 % не удастся получить в изделии необходимого объема транспортных пор, обеспечивающих доступ адсорбтива к нанопорам, в которых происходит процесс адсорбции.

При пористости более 70% изделие не обладает удовлетворительной механической прочностью.

Предпочтительной является величина 35 - 50 %об., вследствие того, что она легко достигается всеми доступными методами формирования заготовки и обеспечивает более оптимальное соотношение объемов транспортных и нанопор в изделии.

Расчет конкретной величины пористости промежуточного изделия, необходимой для получения заданного объема нанопор, выполняют, используя следующую зависимость:

$$\varepsilon_o = \left( 1 - \frac{V_{\text{нп}}}{\sum_{i=1}^n \varphi_i K_i} \right) * 100 \quad (3)$$

где  $\varepsilon_o$  - пористость промежуточного изделия, % об.

$\varphi_i$  - объемная доля  $i$  - го карбида в смеси порошков

$V_{\text{нп}}$  - заданная объемная доля нанопор в конечном изделии.

$$K_i = 1 - \frac{v M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c}$$

где  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_{K_i}$  - молекулярная масса  $i$  - го карбида, г/моль

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\rho_{K_i}$  - плотность  $i$  - го карбида г/см<sup>3</sup>

$v$  - число атомов углерода в молекуле карбида

$n$  - количество карбидов в смеси.

Продолжительность обработки в среде контролируется изменением массы изделия. При изменении массы по крайней мере на 3% уже достигается прочность достаточная для использования изделия в качестве адсорбционных элементов, электродов конденсаторов, мембран для хроматографии.

Обычно процесс заканчивают при изменении массы на 3 - 20%, что обеспечивает необходимую прочность изделия и наличие транспортной пористости. Нижняя и верхняя границы обусловлены применением карбидов из указанного ряда с различной плотностью.

На практике используют экспериментальную зависимость, позволяющую для данного вида карбида, при заданной величине прочностных свойств получить необходимую величину транспортной пористости, которая в зависимости от рабочего вещества, находящегося в порах, может определять кинетику процесса. Указанная зависимость имеет вид:

$$\Delta m = Q (\varepsilon_0 - V_{\text{тр}}) / (1 - \varepsilon_0) ; \quad (4)$$

где :

$\Delta m$  - относительное изменение массы промежуточного изделия, г/г

$\varepsilon_0$  - пористость промежуточного изделия, % об

$V_{\text{тр}}$  - заданное объемное содержание транспортных пор, % об

$$Q = \frac{\rho_c}{\rho_{\text{см}}},$$

где  $\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\rho_{\text{см}}$  - плотность смеси карбидов, г/см<sup>3</sup>.

Для получения изделия с нанопорами различных размеров, позволяющими реализовать избирательную фильтрацию и адсорбцию, выбирают не один, а несколько карбидов, используя формулу (1) и следующую зависимость, также подтвержденную экспериментально, позволяющую определить долю каждого карбида в смеси, которая необходима для изготовления такого изделия:

$$\psi_i = \frac{K_i \varphi_i}{\sum_{i=1}^n K_i \varphi_i} ; \quad (5)$$

где  $\psi_i$  - объемная доля нанопор размером  $X_i$  в общем объеме нанопор.

$\varphi_i$  - объемная доля  $i$ -го карбида в смеси порошков.

$n$  - количество карбидов.

$$K_i = 1 - \frac{\nu M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c},$$

где  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_{K_i}$  - молекулярная масса  $i$  - го карбида, г/моль

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

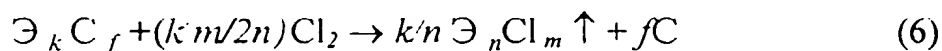
$\rho_{K_i}$  - плотность  $i$  - го карбида г/см<sup>3</sup>

$\nu$  - число атомов углерода в молекуле карбида.

Для получения равномерно распределенных в объеме изделия нанопор формуют шихту с равномерно распределенными в ней порошками различных карбидов (однородная смесь), если необходимо получить нанопоры, распределенные в объеме в заданном порядке, любым из известных методов готовят шихту с распределенными в ней частицами в соответствии с заданным порядком, например, послойно.

По окончании формования получают заготовку в виде жесткого углеродного каркаса, в объеме которой сформирована транспортная пористость, позволяющая на стадии термохимической обработки получить однородные нанопоры заданного размера.

Для формирования нанопористости полученную заготовку подвергают термохимической обработке хлором при  $T = 500 - 1100$  °C. Нанопористость образуется при удалении летучих хлоридов карбидообразующих элементов в соответствии с реакцией:



где  $\text{Э}_k \text{C}_f$  - первичный карбид;

$k, f, n, m$  - стехиометрические коэффициенты.

Обработку осуществляют до прекращения изменения массы заготовки.

Готовое изделие, полученное заявляемым способом, имеет заданную форму и размеры, структурно представляет собой пористый углеродный каркас с транспортной пористостью, полученной на стадии формования, равной 10-55 % и нанопористостью, объемом 15-50 %. Изделие содержит один или несколько типов нанопор, каждый из которых характеризуется узким распределением по размерам: отклонение от среднего значения для каждого типа пор не превышает 10 %.. Содержание углерода в каркасе превышает 95 % масс., предпочтительно 99 % масс., т.е. практически полученное из-

делие состоит из чистого углерода и имеет значительную прочность, позволяющую повысить срок службы и расширить диапазон применения в условиях, требующих сохранения формы изделия при эксплуатации.

В результате выбора соответствующих карбидов и проведения формования в условиях, предварительно определенных из установленных авторами зависимостей, в конечном итоге получают изделие с размером нанопор, их объемом и распределением, соответствующими задаче, решаемой при эксплуатации изделия.

В качестве возможных методов формования, применяемых для реализации данного способа, можно привести прессование, шликерное литье, шликерный налив.

Сформованное промежуточное изделие подвергают обработке в среде, по крайней мере одного углеводорода из ряда, содержащего ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные. При использовании углеводородов из указанного ряда оптимальным является интервал температур 550-1200°C. Именно в этом интервале находятся температуры разложения указанных углеводородов. Возможно использование природного газа, при этом целесообразно поддерживать температуру в интервале 750-950°C.

Хлорирование проводят таким же образом, как и в известном решении, выбирая при этом температуру в интервале 500-1100°C в зависимости от природы исходных карбидов. В этих условиях полностью удаляются из изделия летучие хлориды карбидообразующих элементов в соответствии с реакцией (5).

Заявляемое решение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Пример изготовления изделия в виде таблетки размером  $d = 20$  мм,  $h = 5$  мм с размером нанопор 0,8 нм и их объемом 0,3 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> равномерно распределенных в объеме, пригодного для поглощения безола из воздуха. Для получения изделия на основе предварительно полученной зависимости (1) для  $X = 0,8$  нм выбран порошок карбида титана. Из порошка карбида титана, с размером частиц 20 мкм формуют промежуточное изделие методом прессования с временным связующим (используют этиловый спирт) на гидравлическом прессе П-125 при давлении  $300 \pm 10$  кгс/см<sup>2</sup>.

Для получения заданного объема нанопор ( $V_{\text{нп}} = 0,3$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) пред прессованием определяют необходимую величину пористости промежуточного изделия, используя соотношение (3):

при  $M_c = 12$  г/моль;  $\varphi_i = 1$ ;  $\rho_c = 2,2$  г/см<sup>3</sup>;  $n = 1$ ;

$M_k = M_{\text{TiC}} = 60$  г/моль;  $\rho_k = \rho_{\text{TiC}} = 4,92$  г/см<sup>3</sup>

$$\text{получаем: } \varepsilon_0 = \left(1 - \frac{0,3}{1 - 0,448}\right) \cdot 100 = 45\%$$



Количество порошка TiC, необходимого для получения промежуточного изделия заданного размера и полученной величиной пористости рассчитывают по следующей зависимости :

$$m = \rho_k (100 - \varepsilon_0) \cdot V / 100$$

где V - объем изделия,  $V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$ , см<sup>3</sup>

d - диаметр заготовки, 2 см

h - высота заготовки, 0,5 см

отсюда:  $m = 4,93(100 - 45) \cdot \frac{3,14 \cdot 2^2}{4} \cdot 0,5 = 4,26 \text{ г}$

Для приготовления шихты к порошку TiC в количестве 4,26 г добавляют этиловый спирт в количестве 10% от массы порошка. После прессования промежуточное изделие сушат при  $150 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 1-1,5 часов до полного удаления временного связующего. Затем осуществляют введение углерода в заготовку путем термической обработки в среде природного газа при атмосферном давлении. Перед осуществлением данной технологической стадии рассчитывают необходимые изменения массы заготовки по формуле (4), задавая транспортную пористость равной 25 % об.

Тогда  $\Delta m = \left[ \frac{0,406 \cdot (45 - 25)}{100 - 45} \right] \cdot 100 \approx 15\%$

Введение пироуглерода осуществляют в проточном кварцевом реакторе при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течение 12 часов до изменения массы на 15%.

После этого образец хлорируют. Хлорирование осуществляют в проточном изотермическом кварцевом реакторе при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Затем проводят продувку реактора аргоном при температуре  $800^\circ\text{C}$  для удаления из зоны реактора и внутренней поверхности образца избытка хлора.

Свойства полученного материала представлены в таблице.

Пример № 2.

Пример изготовления изделия диаметром 30 мм и высотой 5 мм и нанопорами размером 0,8 и 2,1 нм, распределенными равномерно в объеме изделия. Для получения изделия на основе предварительно полученной зависимости(1) для  $X_1 = 0,8 \text{ нм}$  выбран порошок карбида титана, а для  $X_2 = 2,1 \text{ нм}$  выбран порошок карбида молибдена.

Для обеспечения равного объемного содержания нанопор обоих размеров используют смесь, содержащую 40% об. карбида молибдена и 60% карбида титана, что определяют по формуле (5). Необходимое количество указанных карбидов рассчитывают следующим образом:

$$\rho_{\text{см}} = \varphi_1 \cdot \rho_1 + \varphi_2 \cdot \rho_2$$

где  $\varphi_1, \varphi_2$  - объемное содержание карбида титана и карбида молибдена соответственно ( $\varphi_1 = 0,4$ ,  $\varphi_2 = 0,6$ );

$\rho_1, \rho_2$  - плотность карбида титана и карбида молибдена соответственно ( $\rho_1 = 8,9 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_2 = 4,93 \text{ г/см}^3$ ),

$$\text{откуда } \rho_{\text{см}} = 0,4 \cdot 8,9 + 0,6 \cdot 4,93 = 6,52 \text{ г/см}^3$$

откуда массовая доля карбида молибдена:

$$\alpha_1 = 0,4 \cdot \frac{8,9}{6,52} = 0,55 \text{ вес.ч.}$$

а карбида титана:

$$\alpha_2 = 0,6 \cdot \frac{4,93}{6,52} = 0,45 \text{ вес.ч.}$$

Шихту готовят и прессуют в условиях примера № 1.

Для получения изделия заданной формы и размеров необходима навеска, рассчитываемая в соответствии со следующей зависимостью:

$$m = \rho_{\text{см}}(100 - \varepsilon_0) \cdot V/100$$

где  $\rho_{\text{см}}$  - плотность смеси карбидов:

$\varepsilon_0$  - пористость промежуточного изделия, % об. ;

$$V - \text{объем изделия, см}^3, V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

$d$  - диаметр изделия, 3 см;

$h$  - высота изделия, 0,5 см.

Необходимую пористость промежуточного изделия выбирают, исходя из соотношения (3).

Подставляя указанные величины при заданном суммарном объеме нанопор, равном  $0,4 \text{ см}^3/\text{см}^3$ :

$$\varepsilon_0 = \left( 100 - \frac{0,4}{\left( 1 - \frac{12 \cdot 8,9}{2,2 \cdot 203} \right) \cdot 0,4 + \left( 1 - \frac{12 \cdot 4,9}{2,2 \cdot 60} \right) \cdot 0,6} \right) 100 \approx 35 \% \text{ об}$$

откуда необходимая масса навески:

$$m = 6,52 (100 - 35) \cdot \frac{3,14 \cdot 2^2}{4} \cdot 0,5/100 = 6,65 \text{ г}$$

Полученное промежуточное тело подвергают термической обработке в условиях Примера № 1. Введение пироуглерода осуществляют в условиях Примера № 1 до изменения массы изделия на 7%, которое определяют по формуле (4) при условии

$$V_{\text{тр}} = 20 \% \text{ об.}$$

$$\Delta m = \frac{0,307(35 - 20)}{100 - 35} \cdot 100 = 7\%$$

Хлорирование полученной заготовки производят в условиях Примера № 1.

Свойства образцов, полученных в Примерах №1 и №2, представлены в Табл.

Таблица

№ примера	Состав смеси карбидов, % масс	Суммарный объем пор, <sup>1)</sup> $V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{см}^3$	Объем нанопор, <sup>2)</sup> $V_{\text{нп}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	Объем транспортных пор, <sup>3)</sup> $V_{\text{тп}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	Размер пор, <sup>4)</sup>	
					$x_1$	$x_2$
1	100% масс TiC	0,56	0,29	0,27	0.75-0.90	-
2	55%Mo <sub>2</sub> C+45%TiC	0,62	0,41	0,21	0.75-0.90	1.9-2.25

Примечание:

1. Суммарный объем пор определен гидростатическим методом по ГОСТ 473.4 - 81.

2. Объем нанопор определен эксикаторным методом по адсорбции бензола в статических условиях [2].

3. Объем транспортных пор определен по формуле

$$V_{\text{тп}} = V_{\Sigma} - V_{\text{нп}}.$$

4. Определение размера нанопор осуществляли методом газовой порометрии.

Представленные данные позволяют сделать вывод о создании нового способа получения пористого углеродного изделия, содержащего транспортные поры и нанопоры с регулируемыми размерами и распределением нанопор в его объеме, а также объемным содержанием обоих видов пористости. Изделия, согласно изобретению, могут найти широкое применение для поглощения и микродозирования веществ, очистки и разделения криогенных жидкостей и газовых смесей, в качестве высокопористых электродных материалов и т.п., благодаря наличию в них пористости требуемых размеров.

Заявленный способ, помимо указанных преимуществ, технологичен, т.к. обеспечивает получение изделий сложной формы с минимальной механической обработкой, в частности такой формы, которую невозможно получить известными методами. Благодаря высокой механической прочности изделия, согласно изобретению,

могут эксплуатироваться в условиях, требующих сохранения формы.

Источники, использованные при составлении описания

1. Бреславец К.С. и др. Использование трубчатых изделий в криоадсорбционных насосах // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности.- М., Наука, 1983 г. - с.243.

2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.- М., Химия, 1984 г.- с.33.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления пористого углеродного изделия, включающий стадии формования заготовки с транспортной пористостью и образования в ней нанопор путем термохимической обработки, отличающийся тем, что заготовку с транспортной пористостью формуют в виде жесткого углерод-содержащего каркаса, содержащего в своей структуре частицы карбида или карбидов, выбирая и располагая их в порядке, обеспечивающем получение заданных размера нанопор, объема пор и их распределения в изделии.

2. Способ изготовления пористого углеродного изделия по п.1, отличающийся тем, что в качестве карбида или карбидов используют карбиды элементов из ряда, включающего III, IV, V или VI группы Периодической Системы Менделеева.

3. Способ по любому из п.1 или 2 отличающийся тем, что карбид или карбиды выбирают на основе заданного размера нанопор от физико-химических констант карбида:

$$X = Z * \frac{1-R}{R}$$

$Z = 0,65 - 0,75$  нм

$X$  - заданный размер нанопор, нм

$$R = \frac{V M_c \rho_K}{M_K \rho_c}$$

при  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_K$  - молекулярная масса карбида, г/моль

$\rho_K$  - плотность карбида, г/см<sup>3</sup>

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$V$  - число атомов углерода в молекуле карбида.

4. Способ по любому из п.1 - 3, отличающийся тем, что состав смеси порошков карбидов выбирают исходя из требуемого распределения нанопор по размерам, используя соотношение:

$$\psi_i = \frac{K_i \varphi_i}{\sum_{i=1}^n K_i \varphi_i}$$

где  $\Psi_i$  - объемная доля нанопор размером  $X_i$  в общем объеме нанопор.

$\varphi_i$  - объемная доля  $i$ -го карбида в смеси порошков.

$n$  - количество карбидов.

$$K_i = 1 - \frac{\nu M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c},$$

где  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_{K_i}$  - молекулярная масса  $i$  - го карбида, г/моль

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\rho_{K_i}$  - плотность  $i$  - го карбида г/см<sup>3</sup>

$\nu$  - число атомов углерода в молекуле карбида.

5. Способ по любому из пп.1 - 4 отличающийся тем, что стадия формования включает формирование промежуточного изделия из порошков карбида или карбидов и последующую обработку его в среде газообразного углеводорода или смеси углеводородов при температуре, превышающей температуру разложения углеводорода или углеводородов, до изменения массы промежуточного изделия не менее чем на 3%.

6. Способ по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что промежуточное изделие формируют с пористостью 30 - 70 % об, предпочтительно 35 - 50 % об.

7. Способ по любому из пунктов 1 - 6, отличающийся тем, что промежуточное изделие формируют с пористостью, определяемой следующей зависимостью:

$$\varepsilon_0 = \left( 1 - \frac{V_{\text{нп}}}{\sum_{i=1}^n \varphi_i K_i} \right) * 100$$

где  $\varepsilon_0$  - пористость промежуточного изделия, % об.

$\varphi_i$  - объемная доля  $i$  - го карбида в смеси порошков

$V_{\text{нп}}$  - заданная объемная доля нанопор, в конечном изделии.

$$K_i = 1 - \frac{\nu M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c}$$

где  $M_c$  - молекулярная масса углерода, г/моль

$M_{K_i}$  - молекулярная масса  $i$  - го карбида, г/моль

$\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\rho_{K_i}$  - плотность  $i$  - го карбида г/см<sup>3</sup>

$v$  - число атомов углерода в молекуле карбида.

8. Способ по любому из п.1 - 7, отличающийся тем, что обработку в среде углеводорода или смеси углеводородов осуществляют до изменения массы промежуточного изделия в соответствии со следующей зависимостью:

$$\Delta m = Q (\epsilon_0 - V_{тр}) / (1 - \epsilon_0)$$

$\Delta m$  - относительное изменение массы промежуточного изделия, г/г

$\epsilon_0$  - пористость промежуточного изделия, % об

$V_{тр}$  - заданное объемное содержание транспортных пор, % об

$$Q = \frac{\rho_c}{\rho_{см}}$$

где  $\rho_c$  - плотность углерода, г/см<sup>3</sup>

$\rho_{см}$  - плотность смеси карбидов, г/см<sup>3</sup>.

9. Способ по любому из п. 1 - 8, отличающийся тем, что промежуточное изделие формуют прессованием.

10. Способ по любому из п.1 - 8, отличающийся тем, что промежуточное изделие формуют шликерным литьем или шликерным наливом.

11. Способ, по любому из п.1 - 10, отличающийся тем, что в качестве смеси углеводородов используют природный газ.

12. Способ по любому из п.1 - 11, отличающийся тем, что обработку в среде углеводородов проводят при температуре 750 - 950 °С.

13. Способ по любому из п.1 - 10, отличающийся тем, что для обработки в среде углеводородов используют, по крайней мере, один из углеводородов из группы, включающей ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные.

14. Способ по любому из п.1 - 10 или 13, отличающийся тем, что обработку в среде углеводородов проводят при температуре 550 - 1200 °С.

15. Способ по любому из п.1 - 14, отличающийся тем, что химикотермическую обработку осуществляют в среде газообразного хлора.

16. Способ по любому из п.1 - 15, отличающийся тем, что химикотермическую обработку осуществляют при температуре 500 - 1100 °С.

17. Способ по любому из п.1 - 16, отличающийся тем, что карбид или карбиды из которых формируют промежуточное тело, располагают равномерно по его объему.

18. Способ по любому из п.1 - 16, отличающийся тем, что карбид или карбиды, из которых формируют промежуточное тело, располагают неравномерно по его объему.

19. Углеродное хлористое изделие, включающее углеродную основу с нанопорами и транспортными порами, отличающееся тем, что объем транспортных пор составляет 10 -55 %.

20. Изделие по п.19, отличающееся тем, что объем нанопор составляет 15 - 50 %.

21. Изделие по п.19 или 20, отличающееся тем, что нанопоры имеют размер, находящийся в интервале 0,6 - 2,5 нм при этом полуширина распределения любого размера не превышает 10 % от средней величины этого размера.

22. Изделие по любому из п.19 -21, отличающееся тем, что нанопоры в объеме изделия распределены равномерно.

23. Изделие по любому из п.19 -21, отличающееся тем, что нанопоры в объеме изделия распределены неравномерно.



## РЕФЕРАТ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### “Способ получения пористого углеродного изделия и пористое углеродное изделие, полученное этим способом”

Изобретение относится к получению пористых углеродных материалов, содержащих два вида пор - поры с размером более 100 нм, обеспечивающие транспорт целевого компонента к порам, активно участвующим в процессе адсорбции, и поры размером менее 10 нм, обеспечивающие собственно адсорбирующую способность.

Сущность изобретения заключается в том, что в способе, включающем формование заготовки с транспортной пористостью и образование в ней нанопористости в ходе термохимической обработки, условия формования заготовки с транспортной пористостью выбирают так, чтобы создать изделия с заданным размером нанопор, их распределением в объеме изделия и объемом пор.

Исходя из теоретических и экспериментальных данных найдены параметры для создания изделия с регулируемой нанопористостью, а именно : тип карбида, величина пористости, количество вводимого при формовании пироуглерода.

Изделие, полученное способом, согласно изобретению, имеет дискретный размер одного или нескольких типов нанопор в интервале 0,6 - 2,5 нм с отклонением от среднего значения для каждого из размеров не более 10 %. Возможны варианты с равномернораспределенной и неравномернораспределенной в объеме нанопористостью.

2с.п.ф-лы, 21з.п.ф-лы, 1 табл.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**